

Rec'd PCT/PTO 14 APR 2005

PCT/JP03/02343

10/531165

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年10月16日

REC'D 25 APR 2003

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-301700

[ST.10/C]:

[JP2002-301700]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社ピーアイ技術研究所

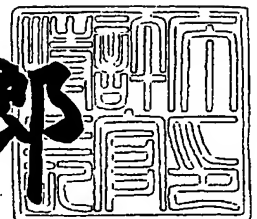
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3024713

【書類名】 特許願

【整理番号】 021951

【提出日】 平成14年10月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08C 69/26
C08C 73/10
C08G 77/08
G03F 7/037
H05K 1/03
H05K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区並木一丁目2番の1, 1014

【氏名】 板谷 博

【特許出願人】

【識別番号】 397025417

【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル2
06区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠次

【選任した代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100080137

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 昭男

【選任した代理人】

【識別番号】 100096013

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 博行

【選任した代理人】

【識別番号】 100077506

【弁理士】

【氏名又は名称】 戸水 辰男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ピロメリット酸ジ無水物を含むブロック共重合ポリイミド溶液組成物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ピロメリット酸ジ無水物 (1 モル) 及び、ジアミノトルエン (1.5～2 モル) の反応生成物である両末端ジアミンのオリゴマーに、ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを反応させて得られる、ピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1～0.95 である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、フィルム絶縁ワニス、フォトレジスト、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤又は接着剤として使用するブロック共重合ポリイミド組成物。

【請求項2】 (a) ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物 (2 モル) 及び、芳香族ジアミン (1～1.5 モル) の反応生成物である両末端酸ジ無水物のオリゴマーに、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを反応させて得られる、ピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1.5～2 であり、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1～0.95 である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、フィルム絶縁ワニス、フォトレジスト、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤又は接着剤として使用するブロック共重合ポリイミド組成物。

【請求項3】 (a) ピロメリット酸ジ無水物 (1 モル) 及び、ジアミノトルエン (1.5～2 モル) と反応生成物である両末端ジアミンのオリゴマーに、ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物とオルト位に水酸基とアミノ基をを有する芳香族ジアミンとを反応させて得られる、ピロメリット酸ジ無水物を含む四

成分以上のピロメリット酸ジ無水物を含む、ベンゾイミダゾール基とイミド基を有する重縮合物、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1 ~ 0.95である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、フィルム絶縁ワニス、フォトレジスト、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤又は接着剤として使用するピロメリット酸ジ無水物を含む、ベンゾイミダゾール基とイミド基を有する重縮合物組成物。

【請求項4】 (a) ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物 (2 モル) 及び、オルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミン (1 ~ 1.5 モル) の反応生成物である両末端酸ジ無水物のオリゴマーに、ピロメリット酸ジ無水物と (オルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミンとを反応させて得られる、ピロメリット酸ジ無水物を含む、四成分以上の、ベンゾイミダゾール基とイミド基を有する重縮合物、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は1 : 1.5 ~ 2 であり、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1 ~ 0.95 である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、フィルム絶縁ワニス、フォトレジスト、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤又は接着剤として使用する、ピロメリット酸ジ無水物を含む、四成分以上の、ベンゾイミダゾール基とイミド基を有する重縮合物組成物。

【請求項5】 ピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造法において、

(a) ピロメリット酸ジ無水物 (1 モル) 及び、ジアミノトルエン (1.5 ~ 2 モル) とを炭化水素を含む極性溶媒中で、160 ~ 200℃、酸触媒の存在下で反応させ、両末端ジアミンのオリゴマーとする第一段階、

(b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを添加し、160 ~ 200℃に加熱して反応させる第二段階、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1 ~ 0.95 である、

を含むピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法。

【請求項6】 前記ジアミノトルエンの代りに、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス[(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパンからなる群から選択される成分を使用する請求項5記載のブロック共重合ポリイミド溶液の製造法。

【請求項7】 ピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロックポリイミド溶液の製造方法において、

(a) ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物(2モル)及び芳香族ジアミン(1~1.5モル)とを炭化水素を含む極性溶媒中で、160~200℃、酸触媒の存在下で反応させ、両末端酸ジ無水物のオリゴマーとする第一段階、

(b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを添加して、160~200℃に加熱する第二段階、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は1:1.5~2であり、全芳香族テトラカルボン酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1~0.95である、

を含むピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロックポリイミド溶液の製造方法。

【請求項8】 前記炭化水素は、トルエン、キシレン及びそれらの混合物からなる群から選択され、前記極性溶媒は、N-メチルピロリジン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、スルホラン及びそれらの混合物からなる群から選択され、前記炭化水素を含む極性溶媒に溶解するブロック共重合ポリイミドの量は10重量%以上、好ましくは15~25重量%である請求項5又は7いずれか記載の製造方法。

【請求項9】 前記酸触媒が、γ-バレロラクトンとピリジン又はメチルモ

ルホリンとの二成分系触媒である請求項5又は7いずれか記載の製造方法。

【請求項10】 前記ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物は、3, 4, 3' 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、3, 4, 3' 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルスルホン無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物である請求項5記載の製造方法。

【請求項11】 ピロメリット酸ジ無水物を含む、ベンゾイミダゾール基とイミド基を有する重縮合物の製造法において、

(a) ピロメリット酸ジ無水物(1モル)及び、ジアミノトルエン(1.5～2モル)とを炭化水素を含む極性溶媒中で、160～200℃、酸触媒の存在下で反応させ、両末端ジアミンのオリゴマーとする第一段階、

(b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物とオルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミンとを添加し、160～200℃に加熱して反応させる第二段階、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1～0.95である、

を含む、四成分以上の、ベンゾイミダゾール基とイミド基を有する重縮合物の製造方法。

【請求項12】 ピロメリット酸ジ無水物を含む、ベンゾイミダゾール基とイミド基を有する重縮合物の製造方法において、

(a) ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物(2モル)及び(オルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミン(1～1.5モル)とを炭化水素を含む極性溶媒中で、160～200℃、酸触媒の存在下で反応させ、両末端酸ジ無水物のオリゴマーとする第一段階、

(b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを添加して、160～200℃に加熱する第二段階、ここで、ピロメリット酸ジ無水物とオルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミンのモル比は1:1.5～2であり、全芳香族テトラカルボン酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1

～0.95である、

を含むピロメリット酸ジ無水物を含む、四成分以上の、ベンゾイミダゾール基とイミド基を有する重縮合物の製造方法。

【請求項13】 前記オルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミンが、3,3'-ジヒドロキシベンチジン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,4-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ベンゼン、2,2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール及び2,2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパンからなる群から選択される請求11又は12いずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ピロメリット酸ジ無水物を含む溶剤可溶のポリイミドに関するもので、極性溶媒中、酸触媒の作用で重縮合し、特に逐次重合反応によって四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドは高温に長時間耐えられる材料として知られ、電気絶縁性、機械的強度、耐薬品性にすぐれていて、宇宙航空産業を初めとして、電機、電子機器の部品として広く利用されている。特に、今日の半導体産業では不可欠の材料である。

【0003】

今日、各種のポリイミドが知られているが、最初に市販されたポリイミドとして、ピロメリット酸ジ無水物（以後PMDAという）と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以後DADEという）から構成されたポリイミドは、著名である。

芳香族ポリイミドは一般に溶媒に難溶であり、PMDAを原料とするポリイミ

ドは特に溶媒に対する溶解性が小さいことが知られている。従って、極性溶媒、例えばN-メチルピロリドンやN,N-ジメチルアセトアミド等の中で、低温でPMDAとDADEとを重縮合した高分子量、高粘度のポリアミック酸を生成する。ポリアミック酸はポリイミド前駆体であって、それを250～350℃に加熱し、脱水、閉環反応によってポリイミドを生成する方法①が一般的である。

① (文献: Polyimide; D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Morgenrother; Blackie (New York) 1990)

【0004】

ポリアミック酸は溶液中で熱に不安定であり、水によって容易に分解する。このため、保存安定性が悪く、冷凍保存する必要がある。ポリアミック酸は極性溶媒中で、分子間交換反応が速く、他の成分を加えて改質を試みてもランダム共重合体となって改質の効果は小さい。ポリアミック酸は、室温でも変化するため、GPCによる分子量の測定は再現性がない。従って、分子量測定の代わりに、粘度測定によってポリアミック酸の確認が行われている。

【0005】

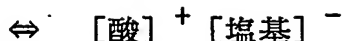
溶媒に可溶なポリイミドは溶液中で直接イミド化反応によって製造することができる。酸触媒として硫酸やP-トルエンスルホン酸等を用いて160～200℃に加熱してイミド化をする。反応終了後、酸触媒はポリイミド溶液中に残存するため、ポリマー製品の劣化要因となる。従って、ポリイミドを沈殿して、分離し再溶解することによって触媒とポリイミドと触媒の分離が必要となる。

【0006】

本発明の方法ではラク톤の平衡を利用した、酸-塩基触媒を用いて、脱水-イミド化反応を促進する。 γ -バレオラクトンとピリジン又はN-メチルモルホリンとの二成分系触媒を用いる。イミド化反応が進行すると水が生成する。その水がラク톤の平衡によって、酸-塩基にし、イミド化反応の触媒として作用する②。

(文献②: USP 550213)

[γ -バレオラクトン] + [ピリジン] + [H_2O]



【0007】

イミド化反応によって生成する水は、有機極性溶媒と共存するトルエン又はキシレンと共沸によって系外に除かれる。反応が完結すると、溶液中の水が除去されて[γ-バレロラクトン]と[ピリジン]になり、トルエン又はキシレンとの共沸によって系外に除かれ、高純度のポリイミド溶液がえられる。

【特許文献1】

米国特許第5502143号明細書

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

PMDAを含むポリイミドは一般に溶媒に難溶である。本発明では、これを溶剤可溶化させ、4成分以上の溶媒可溶ブロック共重合体を生成させる。

【課題を解決するための手段】

溶媒可溶のポリイミドは逐次反応を利用して多成分系のブロック共重合ポリイミド溶液にすることができる。本発明はピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造法及びその組成物に関する。

【0009】

N-メチルピロリドンやN,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解するポリイミドが知られている。酸ジ無水物及び芳香族ジアミンの特性、組成、組合せによってポリイミドの溶解性が違う。

【0010】

一般に芳香族ポリイミドより脂肪族ポリイミドは溶解し易く、また含フッ素ポリイミドも溶解し易い。

溶解性の小さくなる順は、次のとおりである。

BCD > 6FDA > BTDA > BPDA > PMDAの順にこれらの酸ジ無水物を含むポリイミドの溶解性は減少する。

(BCD: ピシクロ(2, 2, 2)-オクトークエン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物、

6FDA: 2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3,

3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、

BTDA: 3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、

BPDA: 3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物)

特にPMDAを含むポリイミドは溶解性が小さい。

【0011】

1モルのPMDAと2モルの芳香族ジアミンとをN-メチルピロリドン溶液（NMPという）中で15重量%添加して、酸触媒の存在下、170～175℃に加熱してイミドオリゴマーにした。イミドオリゴマーが沈殿した場合のジアミンを次に示すものから選択することができる。

1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノ-1-メチル-S-トリアジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタリン、2, 4-ジアミノフェノール、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシービフェニル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアミド、ビス(4-アミノフェノキシ)-1, 4-ベンゼン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、及び4, 4'-[1, 4-フェニレン-ビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン。

【0012】

1モルのPMDAと2モルの芳香族ジアミンをNMP中、15重量%となるように加え、酸触媒の存在下、170～175℃に加熱した。生成したポリイミドオリゴマーが溶液中に溶解する芳香族ジアミンを、次に示す。

2, 4-ジアミノトルエン、ビス-(3-アミノフェノキシ)-1, 3-ベン

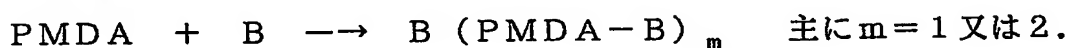
ゼン、ビス〔(3-アミノフェノキシ)-1,4-フェニル〕スルホン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、2,2-ビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕-ヘキサフルオロプロパン、ビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕スルホン、9,9-ビス(4-アミノ-フェニル)フルオレン、3,5-ジアミノ-安息香酸、及び4,4'-ジアミノ-3,3'-ジオキシカルボニル-ジフェニルメタン。

【0013】

PMDAと【0012】に示す芳香族ジアミンとを含むブロック共重合ポリイミドの製造方法を検討した。

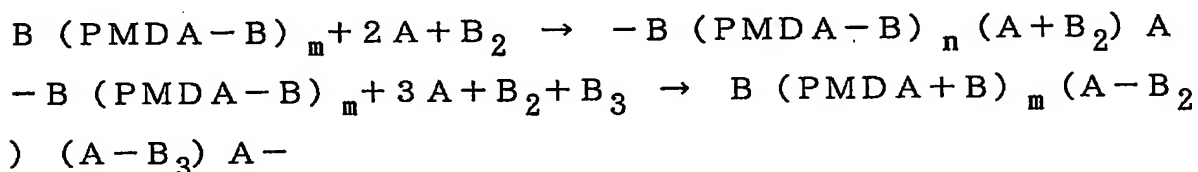
【0014】

PMDA 1モルに対し、第一段階の反応として、に【0012】に示す芳香族ジアミン(B₁)を1.5~2モル加え、酸触媒の存在下160~180℃に過熱して、両末端ジアミンのオリゴマーを生成する。



【0015】

第二段階反応として、他の酸ジ無水物(A)と他のジアミンB₂及び/又はB₃を反応させて、ブロック共重合ポリイミド溶液を得る。



この時、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1~0.95である。

【0016】

第二段階に用いる酸ジ無水物は、6FDA、BTDA、BPDA、3,4-ジカルボキシフェニルスルホン無水物、ビス(3,4-ジアルボキシフェニル)エーテル無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等が用いられる。

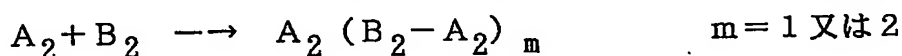
【0017】

本発明で使用する、第二段階に用いられる芳香族ジアミンは【0011】及び

【0012】のジアミンの中から選ぶことができる。

【0018】

他のブロック共重合ポリイミドの製法を示す。第一段階の反応としてPMDA以外の酸ジ無水物 (A_2) と芳香族ジアミン (B_2) とを反応させる。 A_2 と B_2 のモル比は2:1である。両末端酸ジ無水物のオリゴマーを生成する。

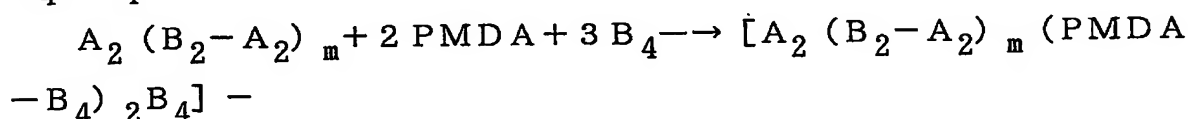
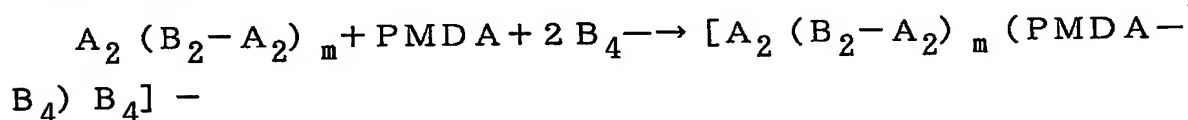


【0019】

A_2 は【0016】記載の酸ジ無水物が用いられ、 B_2 は【0011】及び【0012】の中から選ばれる。

【0020】

第二段階の反応として、PMDAと芳香族ジアミン (B_4) を加える。 B_4 は【0011】及び【0012】の中から選ぶことができる。但し、 B_4 /PMDAのモル比は2~1.5/1.0である。



全芳香酸族酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1~0.95である。

【0021】

PMDAを含有するブロック共重合ポリイミド溶液は室温で安定であり、水の添加でも容易に分解しない。従って、GPC測定による分子量及び分子量分布の測定が可能であり分子量が10%以内の精度でポリイミドの再現が可能である。

【0022】

PMDAを含有する四成分以上のブロック共重合ポリイミドはその種類、組成比等によって特徴のあるポリイミドが生成する。共重合ポリイミド溶液はフィルム、感光性ポリイミド、絶縁ワニス、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤、接着剤等として利用することができる。

【0023】

オルト位にアミノ基とヒドロキシ基をもつ芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸ジ無水物の縮合生成物はヒドロキシポリイミド基のみによって構成されない。この場合、分子内にイミド基成分とベンゾオキサゾール基成分とを含有する重縮合物が生成する。

【0024】

イミド基とベンゾオキサゾール基をもつ縮合物は、ポジ型フォトレジストとして有効である。ベンゾオキサゾール基は光酸発生剤の存在下に光照射し、アルカリ現像によって容易に分解してポジ型の画像を形成する。

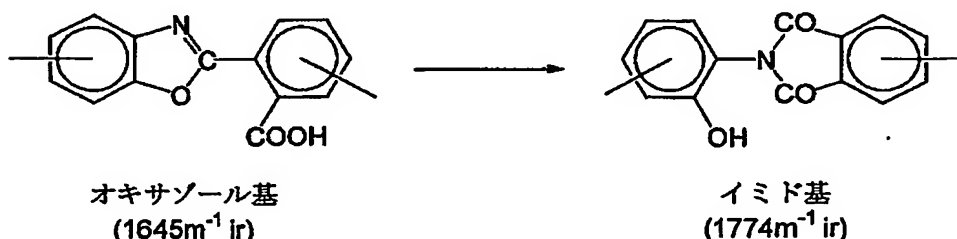
【0025】

互いにオルト位にアミノ基とフェノール性水酸基をもつ芳香族ジアミンとしては、1-ヒドロキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-ヒドロキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシベンチジン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、1, 4-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ-フェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンをあげることができる。この芳香族ジアミンは単独でも2種以上を組合せて用いることができる。

【0026】

イミド基とベンゾオキサゾール基を含む重縮合物を流延し90℃に加熱してフィルムとする。このフィルムを300～350℃に熱処理するとベンゾオキサゾール基はイミド基に変換し全芳香族ポリイミドになる。

【化1】



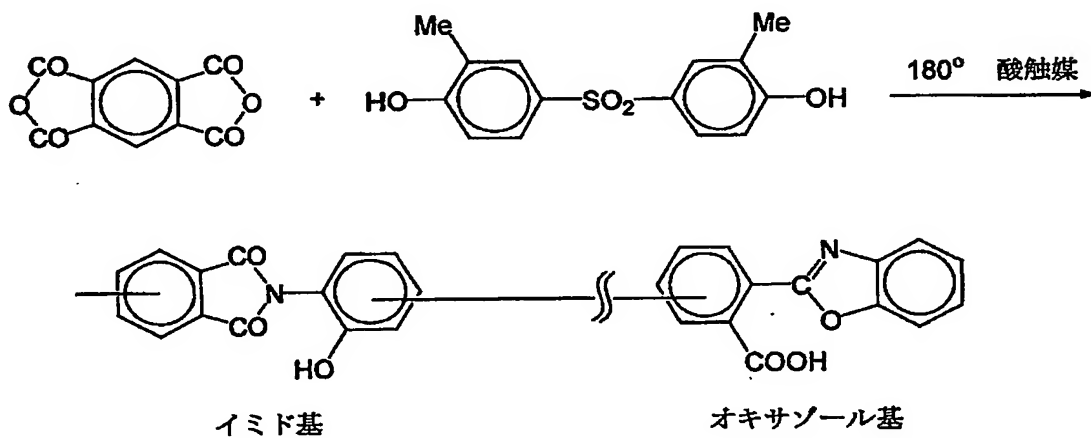
【0027】

ポジ型画像の形成プロセスについてのべる。

PMDAと3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホ
 ンを酸触媒の存在下、NMP溶液中160～200℃に加熱すると、分子内に
 イミド基とベンゾオキサゾール基とを含む重縮合物が生成する。

【化2】

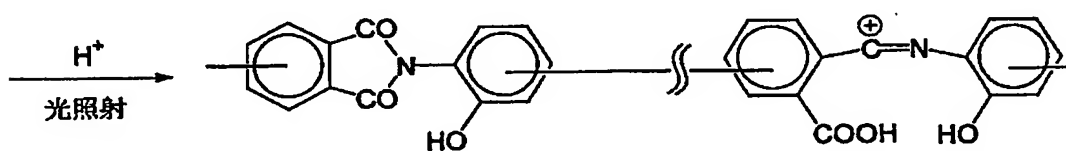
I



I.

【化3】

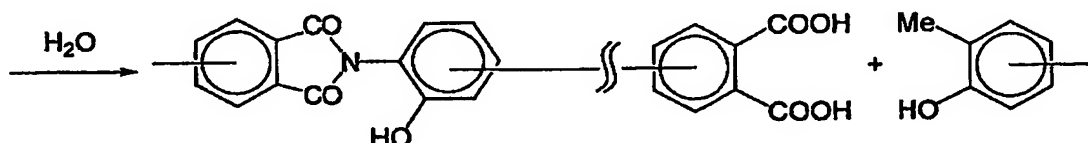
II 光酸発生剤を加えてプリバークして、フィルム化する。
 ついでレジスト膜を通して光照射し、オキサゾール基を励起する。



II I. 光酸発生剤を加えて、プリバークした後、レジスト膜を通して光照射する
 とオキサゾール基は容易に励起される。

【化4】

III アルカリ現像することによってオキサゾール基は分解してポジ型画像を
 形成する。



III. アルカリ現像するとベンゾオキサゾール基は分解してポジ型画像を形成する。

【0028】

【実施例】

以下、いくつかの実施例をあげて、本発明を詳しく説明する。なお、種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組合せによって、種々の特性ある重縮合物が得られるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0029】

【実施例1】

ステンレススチール製の碓型攪拌器をとりつけたガラス製のセパラブル3ツ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管をとりつけた。窒素ガスを通じながら、上記フラスコをシリコンオイル浴につけて加熱、攪拌した。

ピロメリット酸ジ無水物（以後、PMDAという）17.45g（80ミリモル）、2,4-ジアミノトルエン（以下DATという）14.66g（120ミリモル）、 γ -バレロラクトン1.0g（10ミリモル）、ピリジン1.6g（20ミリモル）、N-メチルピロリドン（以後、NMPという）212g、トルエン30gを3ツ口フラスコに加え、窒素を通じながらシリコン浴温度180℃、180 r. p. m. で1時間、加熱、攪拌した。水-トルエン留分20mlを除く。1時間、空冷、攪拌した。ついで、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル8.01g（40ミリモル）ついで3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物23.54g（80ミリモル）を加える。ついでNMP100g、トルエン10gを加える。室温で30分間攪拌後、反応容器をシリコンオイル浴につけて、窒素を通じながら180℃、180 r p mで加熱、攪拌した。3時間反応して20重量%のポリイミド溶液を得た。

反応液の一部をガラス板上に塗布して、赤外線オーブン中90℃で加熱、乾燥すると強いフィルムが得られた。

反応液の一部をジメチルホルムアミドで希釈して、高速液体クロマトグラフィー（東ソー製品）で分子量及び分子量分布を測定した。ポリスチレン換算の分子量は最多分子量（M）52,000、数平均分子量（M_n）23,400、重量

平均分子量 M_z 365, 800であり、 $M_w/M_n=3.12$ 、 $M_z/M_n 15$ 、7で単一の曲線である。島津製作所製の熱分析装置TGA-50及び示差走査熱量計(DSC)の熱分析を行った。熱分解開始温度 T_m 528℃、5%減量温度504℃であり、DSCによる T_g は不明であった。

【0030】

[実施例2]

実施例1と同様に操作して重縮合溶液を作成した。

PMDA 5.46 g (25ミリモル)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン 17.43 g (50ミリモル)、 γ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 20 g、トルエン 30 gを仕込む。シリコン浴温度で180℃、180 rpm、1時間加熱した。シリコン浴を除き反応液を空冷、1時間後、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン 12.97 g (25ミリモル)、2,2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパン 9.11 g (25ミリモル)を加え、ついで2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物 33.32 g (75ミリモル) NMP 100 g、トルエン 10 gを加える。シリコンオイルバスで加熱し、180℃、160 rpm、4時間攪拌し反応した。25重量%のポリイミド溶液を加えた。反応液をとりガラス板上に流延し、90℃に乾燥して強いフィルムを得た。

GPCによる分子量、分子量分布を測定した。

M_n 2,700、 M_n 32,800、 M_w 101,800、 M_z 207,900

$M_w/M_n=3.15$ 、 $M_z/M_n=6.44$ であった。

熱分析を行った。 T_m 518℃であり、5%減量の温度は459℃、DSCによる T_g 値は不明であった。

IRスペクトルの測定により(イミド結合による吸収) 1780 $_{m-1}$ 、(カルボニル基の吸収) 1720 $_{m-1}$ 、(オキサゾール基の吸収) 1645 $_{m-2}$ 認められる。

【0031】

[実施例3]

実施例1と同様に操作して重縮合溶液を作成した。

PMDA 8.73 g (40ミリモル)、DAT 9.78 g (80ミリモル)、 γ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 148 g、トルエン 30 g を仕込む。

180℃、160 rpm で1時間反応後、反応液を空冷する。1時間後、3,3'-ジメチルベンチジン 8.50 g (40ミリモル)、ついで3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 23.0 g (80ミリモル)を加え、NMP 100 g、トルエン 10 g を加えた。

45分間室温にて160 rpm で攪拌後、シリコン浴につけて180℃、160 rpm で3時間反応した。20%重量のポリイミド溶液を得た。反応液の一部をとりキャストに乾燥すると強いフィルムを得た。

GPCによる分子量測定を行った。

M 45,100、Mn 22,600、Mw 55,800、Mz 104,300

Mw/Mn = 2.47 Mz/Mw = 4.62であった。

熱分析測定を行った。

熱分解開始温度 $T_m = 528^\circ\text{C}$ であった。

DSCによる測定で T_y は確認できなかった。

【0032】

[実施例4]

実施例1と同様にして重縮合物を合成した。

PMDA 5.46 g (25ミリモル) 1,3-(ビス-アミノフェノキシ)ベンゼン 14.60 g (50ミリモル)、 γ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 150 g、トルエン 30 g を仕込む。

180℃、160 rpm で1時間反応し、反応液を1時間、空冷後、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 5.01 g (25ミリモル) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 5.01 g (25ミリモル) ついで3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 22.70 g (75ミリモル) NM

P 129 g、トルエン10 gを加えた。室温で35分間攪拌して175℃、165 rpmに攪拌した。3時間30分間加熱攪拌した。15%重量のポリイミド溶液をえた。反応液の一部をとりガラス板上にぬり90℃1時間加熱して強いフィルムをえた。GPCによる分子量の測定を行った。

M 42,000、Mn 15,700、Mw 33,500、Mz 46,400、Mw/Mn=2.14、Mz/Mn=2.96であった。

熱分析を行った。熱分解開始温度 $T_m=534^{\circ}\text{C}$ 、5%減量の温度 544°C
DSCの測定によるガラス転位温度 $T_g=219^{\circ}\text{C}$ 、及び 318°C （溶融）であった。

【0033】

【実施例5】

実施例1と同様に操作して重縮合物を得た。

PMDA 5.46 g (25ミリモル)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)、フルオレン17.43 g (50ミリモル)、 γ -バレロラクトン1.0 g (10ミリモル)、ピリジン1.6 g (20ミリモル) ついでNMP 150 g、トルエン30 gを仕込む。室温で1時間攪拌し、窒素を流しながら、加熱、攪拌した。180℃、165 rpm、1時間反応後、空冷し、1時間後、4,4'-ジメチルベンチジン5.31 g (25ミリモル)、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物14.72 g (50ミリモル)、NMP 78 g、トルエン10 gを仕込む。室温で30分間攪拌する。不溶物があるので180℃のオイルバスに10分間つけると全部溶解する。30分間攪拌後、175℃、160 rpmで3時間15分間加熱攪拌した。

15%重量のポリイミド溶液を得た。液をキャストして乾燥すると、うすい黄色の強いフィルムを得た。

GPCによる分子量の測定を行った。

M 64,300、Mn 27,200、Mw 68,300、Mz 120,900、Mw/Mn=2.51、Mz/Mn=4.46であった。

熱分析を行った。熱分解開始温度 T_m 531°C 、5%減量の温度は 537°C であり、DSCによる T_g の測定は正確な値が得られなかった。

【0034】

【実施例6】

実施例1と同様に操作して重縮合体溶液を得た。

PMDA 5.46 g (25ミリモル)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン 21.63 g (50ミリモル)、 γ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル) NMP 150 g、トルエン 30 g を仕込む。室温で1時間攪拌後、180℃、160 rpm で1時間反応した。1時間空冷後、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 16.12 g (50ミリモル)、2, 2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパン 9.16 g (25ミリモル)、NMP 68 g、トルエン 10 g を加えて、30分間室温で攪拌した。ついで170℃、165 rpm で3時間15分間加熱、攪拌し、19%濃度のポリイミド溶液をえた。うすい黄色の強いフィルムになる。

GPCによる分子量を測定: M_n 9,900、 M_n 20,500、 M_w 223,900、 M_z 703,500、 $M_w/M_n=10.91$ 、 $M_z/M_n=34.2$ gであった。

熱分析を行った。熱分解開始温度 $T_m=531^\circ\text{C}$ 、5%減量時の温度は430℃であった。DSCを測定し、ガラス転位温度229℃、275~360℃であった。

【0035】

【実施例7】

実施例1と同様に操作してポリイミド溶液を合成した。

3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 14.72 g (50ミリモル)、ジアミノトルエン 3.05 g (25ミリモル)、 γ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 100 g、トルエン 30 g を仕込む。窒素気流中室温で1時間攪拌後、180℃、170 rpm 1時間加熱攪拌した。1時間空冷後、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 5.01 g (25ミリモル)、ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン 7.01 g (25ミリモル)、PMDA 5.46 g (25ミリモル)

ル)を加えついでNMP 34 g、トルエン10 gを加える。30分間室温で攪拌後、180℃、170 rpmで2時間加熱攪拌して、20%濃度のポリイミド溶液をえた。黄色の強いフィルム特性を示す。

GPCにより分子量を測定した。 M_n 55,800、 M_n 23,200、 M_w 71,200、 M_z 282,300

$M_w/M_n = 3.07$ $M_z/M_n = 12.19$

熱分析を行った。熱分解温度 $T_m = 421^\circ\text{C}$ と $T_m = 568^\circ\text{C}$ により

5%減量時403℃であった。

DSCを測定した。ガラス転位温度 $T_g = 278^\circ\text{C}$

irスペクトルの測定で1780 cm^{-1} (イミド結合)、1720 cm^{-1} (COの吸収)、1645 cm^{-1} (イミダゾールの吸収) が示された。

【0036】

[実施例8]

光照射による画像の形成について：

実施例2のNMP中に溶解したポリイミド溶液を25重量%から15重量%にNMPで希釈した。1ミクロン細孔のろ過膜を用いてろ過した溶液20 g (ポリイミド含量3 g) に光酸発生剤 (2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル) 0.6 gを暗室で加えて、均一な溶液にした。この溶液を直径5 cmのシリコンウエハの表面にスピンコート法で塗布した。5秒 (停止) - 20秒 (200 r. p. m.) - 5秒 (停止) - 30秒 (1700 r. p. m.) - 5秒停止の条件でスピンコートし、ついで赤外線加熱炉中で、90℃、10分間熱処理した (プリベイク)、プリベイク後の膜厚は4.5ミクロンであった。この感光性塗布膜の上に、ポジ型フォトマスク用テストパターン (10、15、20、——100ミクロン) のスルーホール及びラインアンドスペースパターンを置き、2 Kw高圧水銀灯照射装置 (オーク製作所製品：JP200G) を用いて、画像がえられる露光量で照射した。

(イ) 440 mJ/cm^2 照射した後、塗布膜を、NMP 40 g、アミノエタノール40 g、水40 gの混合液 (以後、A○液という。) 中に35℃、7秒間浸

漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線乾燥器中で90℃で30分間、180℃で30分間乾燥した後、解像度を観察した。塗膜の厚みは4ミクロンであった。ラインアンドスペースの10ミクロンのシャープなポジ型画像が観察された。

(ロ) 400 mJ/cm²で照射した後、塗布膜を5% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 液に室温で10秒間浸漬し、脱イオン水で水洗した後、90℃、30分間、ついで180℃、30分間乾燥して、10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を得た。

【0037】

〔実施例9〕

実施例8と同様に操作して、ポジ型画像を形成した。

実施例6のポリイミド化した溶液(20重量%) 20gをとり、これにアニソール2gを加えて、1ミクロンの細孔のろ過膜でろ過した。これに光酸発生剤(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル) 0.2gを暗室で加え、均一液とした。シリコンウエハー上にスピコートして膜を作り、90℃で10分間熱処理して、5.33ミクロンの膜を得た。

(イ) 350 mJ/cm²で光照射した後、A液中に10秒間浸漬し、水洗後、90℃、30分間、180℃、30分間乾燥した。3.56ミクロンの膜厚であった。10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を認めた。

(ロ) 350 mJ/cm²光照射した後、5% TMAH液に15秒浸漬した後、90℃、30分、ついで180℃、30分間乾燥して3.57ミクロンの膜を得た。10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を観察した。

【0038】

〔実施例10〕

実施例8と同様に処理してポジ型画像を形成した実施例7のポリイミド溶液(20%重量)をNMPを用い+て15重量%に希釈した。この液20gに、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノン-2-ジアミド-5-スルホン酸エステル0.6を加えて溶解した。この液をシリコンウエハー(5

cm径)上にスピコートした。〔スピコートの条件：5秒(停止)－20秒(200 r. p. m.)－5秒(停止)－30秒(3000 r. p. m.)－5秒(停止)〕。90℃、10分間加熱して5.07ミクロンの膜を形成した。

(イ) 500 mJ/cm²の光照射した後、照射膜をA₀液に1分間浸漬し、ついで水洗、ついで90℃、30分間、180℃、3分間加熱した。この膜は10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を観察した。

(ロ) 500 mJ/cm²の光照射した後、5%、TMAH液に3分間浸漬した。水洗後、90℃、30分間及び180℃、30分間加熱乾燥した10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を確認した。

【発明の効果】

PMDAを含むポリイミドは一般に、溶媒に難溶である。

PMDA(1モル)に或る種のジアミン(2～1.5モル)で反応させると、15%重量液中可溶のオリゴマーをうる。この結果をふまえて、二成分系酸触媒を用いて、逐次重合反応を行って、4成分以上の溶剤可溶のブロック共重合ポリイミドがえられる。PMDAを含む多数の溶剤可溶ポリイミドが合成される。オルト位にアミノ基とフェノール基をもつ芳香族ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物の縮合物はポジ型フォトレジストとして有用である。この化合物はポリイミドでなくベンズイミダゾール基とポリイミド基を分子内にもつ縮合体である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 PMDAを含むポリイミドは一般に溶媒に難溶である。これを溶剤可溶化させ、4成分以上の溶媒可溶ブロック共重合体を生成させる。

【解決手段】 PMDAと或る種の芳香族ジアミンとを1:2～1.5モル比で反応させると溶剤可溶のオリゴマーを生成する。これに更に酸ジ無水物と芳香族ジアミンを加え、4成分以上の溶媒可溶ブロック共重合体が生成する。

PMDAと共に添加する芳香族ジアミンのモル比は1:2～1.5である。PMDAを含む多数の溶剤可溶のブロック共重合体が製造できる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397025417]

1. 変更年月日	2000年11月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5
氏 名	株式会社ピーアイ技術研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.